

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-5592

(P2010-5592A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 A	3 G O 9 1
B O 1 J 23/58 (2006.01)	B O 1 J 23/58 Z A B A	4 D O 4 8
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56 3 O 1 A	4 G 1 6 9
F O 1 N 3/28 (2006.01)	F O 1 N 3/28 3 O 1 Q	
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10 A	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-170859 (P2008-170859)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成20年6月30日(2008.6.30)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
		(71) 出願人	000002967 ダイハツ工業株式会社 大阪府池田市ダイハツ町1番1号
		(71) 出願人	000104607 株式会社キャタラー 静岡県掛川市千浜7800
		(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
		最終頁に続く	

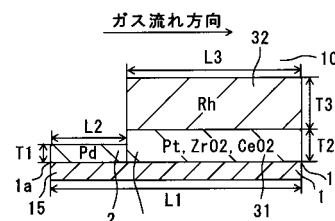
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 コールドスタート時に発生するHCを効果的に浄化することができ、且つ暖機時のCO、HC及びNOx浄化性能にも優れた排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 排ガスが流通するガス流路を形成する流路壁15の上流側に形成された上流側触媒層2と、流路壁15の上流側触媒層2よりも下流側に形成された下流側触媒層3と、をもつ排ガス浄化用触媒であって、上流側触媒層2は、下流側触媒層3よりも厚みが薄く、Pdを含み、下流側触媒層3は、PtとZrO₂-CeO₂複合酸化物とを含む内触媒層31と、内触媒層31の表面に形成されRhを含む外触媒層32とからなる。内触媒層31の厚み(T2)に対する外触媒層32の厚み(T3)の比率(T3/T2)は1.5~2.5である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

排ガスが流通するガス流路を形成する流路壁の上流側に形成された上流側触媒層と、前記流路壁の前記上流側触媒層よりも下流側に形成された下流側触媒層と、をもつ排ガス浄化用触媒であって、

前記上流側触媒層は、前記下流側触媒層よりも厚みが薄く、Pdを含み、

前記下流側触媒層は、前記流路壁の表面に形成されPt及びZrO₂-CeO₂複合酸化物を含む内触媒層と、前記内触媒層の表面に形成されRhを含む外触媒層とからなり、

前記内触媒層の厚みに対する前記外触媒層の厚みの比率は1.5～2.5であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

10

【請求項 2】

前記内触媒層の厚みに対する前記外触媒層の厚みの比率は1.5～2.2であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

前記上流側触媒層の長さとは前記下流側触媒層の長さとは合わせた合計長さに対する前記下流側触媒層の長さの比率は、50～90%であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、Pt、Rh、Pdなどの貴金属触媒を用いた排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車の排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として、Pt、Rh、Pdなどの貴金属触媒を用いたものがある。貴金属触媒のうちPt及びPdは主としてCO及びHCの酸化浄化に寄与し、Rhは主としてNO_xの還元浄化に寄与する。そして、これらの貴金属触媒の性能を効果的に発揮させるために、貴金属触媒を複数層に配置した触媒が提案されている（特許文献1）。

【0003】

ところで、近年の排ガス規制強化により、エンジン始動直後から排ガス成分の高い浄化率を達成することがもとめられている。このような要求に応ずるため、例えば、特許文献2には、モノリス担体上に、炭化水素吸着能をもつ吸着層を形成し、吸着層の表面にPt、Rh、Pdなどを含み所定の膜厚をもつ触媒層を形成した触媒が開示されている。この触媒では、触媒層を所定の厚みにすることで、内層の吸着層によるHCの吸着能と、吸着層から脱離するHCの触媒層による浄化能とのバランスを図り、コールドスタート時（エンジン始動直後）に内燃機関から多量に排出される未燃焼HC（炭化水素）を効果的に浄化するものである。

30

【0004】

また、特許文献3には、Pdを含む上流部触媒層と、上流部触媒層よりも下流側に配置されPtを含む内層及びRhを含む表層からなる下流部触媒層とからなる触媒が開示されている。この触媒では、エンジン始動時に、主に炭化水素浄化能をもつ上流部触媒層が作用し、HC浄化時に発生する反応熱によって下流部触媒層を加熱して暖機性を向上させるものである。

40

【0005】

しかし、上記特許文献2は、HCの浄化を目的とする酸化触媒である。このため、特許文献2の触媒は、排ガス中のHC以外のNO_x、COなどの排ガス成分を有効に浄化するものではない。

【0006】

また、特許文献3に示された触媒は、CO、HC、NO_xを浄化する三元触媒であり、排ガス中に含まれている排ガス成分を有効に浄化するものである。しかし、上流部触媒層

50

の厚みが、下流部触媒層の厚みと同じであるため、上流側触媒層の内部へのガス拡散性が低い。ゆえに、上流側触媒層の内部に担持されているPdが有効に触媒作用を発揮することができない。

【0007】

そこで、発明者らは、基材の表面に形成され、上流側部分にPdを含み下流側部分にPtを含む下触媒層と、下触媒層の表面に形成されRhを含む上触媒層とからなり、上触媒層のガス流れ方向の長さを下触媒層の長さよりも短くして、下触媒層の上流側部分を上触媒層から露出させた排ガス浄化用触媒を開発している。この触媒では、下触媒層の上流側部分は、上触媒層から露出しているため、上流側部分に含まれるPd全体の触媒作用を効果的に発揮させることができる。

10

【0008】

しかしながら、この触媒では、上触媒層に含まれているRhによる暖機時のNOx浄化活性が不十分である。

【特許文献1】特開2003-53151号公報

【特許文献2】特開平11-104462号公報（請求項1、2、5、9、段落番号「0015」）

【特許文献3】特開平5-293376号公報（請求項1，段落番号「0057」）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、コールドスタート時に発生するHCを効果的に浄化することができ、且つ暖機時のCO、HC及びNOx浄化性能にも優れた排ガス浄化用触媒を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に係る発明は、排ガスが流通するガス流路を形成する流路壁の上流側に形成された上流側触媒層と、前記流路壁の前記上流側触媒層よりも下流側に形成された下流側触媒層と、をもつ排ガス浄化用触媒であって、前記上流側触媒層は、前記下流側触媒層よりも厚みが薄く、Pdを含み、前記下流側触媒層は、前記流路壁の表面に形成されPt及びZrO₂-CeO₂複合酸化物を含む内触媒層と、前記内触媒層の表面に形成されRhを含む外触媒層とからなり、前記内触媒層の厚みに対する前記外触媒層の厚みの比率は1.5～2.5であることを特徴とする。

30

【0011】

請求項2に係る発明は、前記内触媒層の厚みに対する前記外触媒層の厚みの比率は1.5～2.2であることを特徴とする。

【0012】

請求項3に係る発明は、前記上流側触媒層の長さと前記下流側触媒層の長さとを合わせた合計長さに対する前記下流側触媒層の長さの比率は、50～90%であることを特徴とする。

【発明の効果】

40

【0013】

前記請求項1に係る発明である排ガス浄化用触媒は、Pdを含む上流側触媒層と、内触媒層と外触媒層とからなる2層構造の下流側触媒層とをもつ。上流側触媒層では、Pdにより主として排ガス中のHCの酸化浄化が行われる。HC（炭化水素）は、分子構造が比較的大きく、上流側触媒層の内部に拡散しにくい。そこで、本発明では、上流側触媒層の厚みを、下流側触媒層の厚みよりも薄くしている。このため、上流側触媒層に比べて下流側触媒層の内部までの拡散距離が短くなる。従って、HCが拡散しやすくなり、HCの酸化浄化効率が増加する。

【0014】

下流側触媒層の外触媒層では、Rhにより主として排ガス中のNOxの還元浄化が行わ

50

れる。R hは、排ガス中の上流側触媒層で酸化浄化されなかった残存H Cから、水素改質反応によって水素を発生させる。この水素の還元力によって、排ガス中のN O xが還元浄化される。

【0015】

排ガス成分の中のC Oは、分子構造が比較的小さく、拡散速度が比較的速い。このため、C Oは、下流側触媒層の内部に配置されている内触媒層に素早く拡散することができる。ゆえに、内触媒層に担持されているP tは、主としてC O及び残存C Hを酸化浄化することができる。

【0016】

ここで、本発明においては、内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率は1.5 ~ 2.5である。このため、内触媒層に比べて外触媒層が1.5 ~ 2.5倍の範囲で厚いため、外触媒層に担持されているR hは、高いN O x浄化活性を発揮することができる。また、外触媒層は内触媒層にも排ガスを拡散させることができる。ゆえに、内触媒層のP tは、排ガス中の拡散速度が比較的速いC Oを酸化浄化することができる。

10

【0017】

また、内触媒層は、Z r O₂ - C e O₂ 複合酸化物を含む。Z r O₂ - C e O₂ 複合酸化物に含まれているC e O₂ は、酸素吸放出能をもつため、排ガスの空燃比を安定に維持する。また、Z r O₂ は高温域においてC e O₂ の粒成長を抑制する。このため、Z r O₂ - C e O₂ 複合酸化物は、排ガスの空燃比を安定に維持して、N O x 及びH Cの浄化性能を効果的に発揮させることができ、耐熱性にも優れる。

20

【0018】

前記請求項2に係る発明によれば、内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率は1.5 ~ 2.2である。このため、外触媒層に担持されているR hは、N O x 浄化活性を更に高めることができる。

【0019】

前記請求項3に係る発明によれば、上流側触媒層の長さとは下流側触媒層の長さとは合わせた合計長さに対する下流側触媒層の長さの比率は、50% ~ 90%である。このため、下流側触媒層の長さを保持しつつ、上流側触媒層もある程度の長さでガス流路に露出させることができる。ゆえに、上流側触媒層に担持されているP dによるH C浄化性能と、下流側触媒層の外触媒層に担持されているR hによるN O x 浄化性能と、下流側触媒層の内触媒層に担持されているP tによるC O浄化性能とが、バランスよく発揮される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の排ガス浄化用触媒は、ガス流路を形成する流路壁の上流側に形成された上流側触媒層と、流路壁の上流側触媒層よりも下流側に形成された下流側触媒層とをもつ。流路壁は、ガス流路を有する構造を備えた基材から構成されている。基材は、例えば、ハニカム形状、フォーム形状、プレート形状などのものを用いることができる。基材の材質は特に限定されず、コーゼライト、S i Cなどのセラミックス製のもの、あるいは金属製のものなど公知のものを用いることができる。

【0021】

流路壁は、表面に上流側触媒層及び下流側触媒層の双方を形成した1つの基材から構成されていてもよい。また、流路壁は、表面に上流側触媒層を形成した上流側基材と、表面に下流側触媒層を形成した下流側基材の2つの基材から構成されていてもよい。2つの基材から流路壁が構成されている場合には、例えば、上流側基材と下流側基材とは近接した位置に配置する。

40

【0022】

流路壁の表面には、上流側触媒層及び下流側触媒層が形成されている。ここで、流路壁がハニカム基材から構成されている場合には、複数のガス流路を区画しているハニカム基材の隔壁の表面に上流側触媒層及び下流側触媒層が形成されている。

【0023】

50

上流側触媒層は、上流側担体と、上流側担体に担持された少なくともPdを含む上流側触媒金属とからなる。上流側担体は、たとえば、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物などを用いることができる。

【0024】

Pdの上流側担体への担持量は、基材1リットル当たり3.0～10gであることが好ましい。3.0g/L未満の場合には、十分なHC酸化浄化活性を発現できないおそれがあり、10g/Lを越える場合には、Pdの活性が飽和するとともに過剰なPdによってコストが高くなる。Pdの機能を損なわない範囲であれば、上流側触媒金属として、Pt、Rhなどの他の金属が上流側担体に担持されていてもよい。なお、「基材の1リットルあたり」とは、「基材の純体積にセル通路の容積も含めた全体の嵩容積1リットルあたり」を意味するが、本明細書では、単に「基材の1リットルあたり」という。

10

【0025】

下流側触媒層は、内触媒層と、内触媒層の表面に形成された外触媒層とからなる。

【0026】

内触媒層は、内担体と、内担体に担持されているPt（白金）を含む内触媒金属とからなる。内担体は、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物（固溶体）を含む。 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物の内触媒層への含有量は、基材1リットル当たり、60～130gであるとよい。この場合には、排ガスの酸素濃度を安定に維持でき、耐熱性にも優れる。

【0027】

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物における ZrO_2 の CeO_2 に対する比率（ $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$ ）は、質量比で、2.3～5.7であることが好ましい。この場合には、COシフト反応が起こりやすくなり、生成した H_2 で NO_x 浄化が可能となる。

20

【0028】

一方、前記比率（ $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$ ）が2.3未満の場合には、酸素吸放出能が足りず、浄化能が低下するおそれがある。一方、5.7を越える場合には、外触媒層内のRhの移動が促進されるおそれがある。

【0029】

内担体は、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物の他に、希土類元素の酸化物を含んでいても良い。希土類元素としては、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられる。この中、Y、Laを含んでいると良い。

30

【0030】

内触媒金属は、少なくともPtを含む。Ptの外担体への担持量は、基材1リットル当たり0.4～1.0gであることが好ましい。0.4g/L未満の場合には、PtのCO浄化性能が低下するおそれがある。一方、1.0g/Lを越える場合には、Ptの活性が飽和するとともに過剰なPtによりコスト高になる。

【0031】

内触媒金属は、Ptの性能を損なわない程度に、Pdなどの他の触媒金属が含まれていても良い。内触媒金属には、Rhが含まれていないことがよい。

【0032】

内触媒層の表面には、外触媒層が形成されている。外触媒層は、外担体と、外担体に担持されているRh（ロジウム）を含む外触媒金属とからなる。

40

【0033】

外担体は、 ZrO_2 （ジルコニア）、 CeO_2 （セリア）、 Al_2O_3 （アルミナ）などの酸化物を用いることができる。この中、外担体は、 ZrO_2 を含むことが好ましい。この場合には、 CeO_2 を併用することができる。

【0034】

外担体として ZrO_2 と CeO_2 とを併用する場合には、 CeO_2 の含有量は、基材1リットル当たり25g以下であることが好ましい。25g/Lを越える場合には、 CeO_2 にRhが埋没して、Rhの浄化性能を効果的に発揮できないおそれがあるからである。

50

【0035】

また、外担体は、 Al_2O_3 が含まれていることが好ましい。外担体に Al_2O_3 が含まれていることにより、外触媒層の内触媒層への付着強度が高くなり、外触媒層が内触媒層から剥離することを抑制できる。

【0036】

外担体として Al_2O_3 を用いる場合には、 Al_2O_3 の含有量は、基材1リットル当たり45～60gであることが好ましい。60g/Lを越える場合には、 Al_2O_3 にRhが埋没して、Rhの浄化性能を効果的に発揮できないおそれがあるからである。45g/L未満の場合には、外触媒層が内触媒層から剥離するおそれがある。

【0037】

外触媒金属は、少なくともRhを含む。Rhの外担体への担持量は、基材1リットル当たり0.1～0.3gであることが好ましい。0.1g/L未満の場合には、Rhの NO_x の浄化性能が低下するおそれがある。一方、0.3g/Lを越える場合には、Rhの活性が飽和するとともに過剰なRhによりコスト高になる。

【0038】

外触媒金属は、Rhの性能を損なわない程度に、Pdなどの他の触媒金属が含まれていても良い。外触媒金属には、Ptが含まれていないことがよい。

【0039】

内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率は1.5～2.5である。前記比率が1.5未満の場合には、外触媒層の厚みが内触媒層の厚みに比べて薄すぎて、外触媒層に含まれているRhによる高温時の NO_x 浄化活性が低下するおそれがある。また、内触媒層が厚すぎて、内触媒層の流通壁近傍の部分の温度上昇が遅れて、流通壁近傍に担持されているPtによる低温時のHC浄化性能が低下するおそれがある。前記比率が2.5を越える場合には、外触媒層が内触媒層に比べて厚すぎて、内触媒層への拡散距離が長くなり、COなどの排ガス成分が内触媒層へ拡散しにくくなり、内触媒層に担持されているPtによる、高温時及び低温時のCO浄化活性が低下するおそれがある。また、内触媒層が薄すぎて、内触媒層に含まれている CeO_2 の含有量が少なくなり、 CeO_2 による酸素吸放出能が低下して、ガス流路を流れる排ガスの酸素濃度が変動するおそれがある。このため、高温時及び低温時の触媒性能が低下するおそれがある。

【0040】

内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率は1.5～2.2であることが好ましい。この場合には、高温時及び低温時の触媒性能が更に向上する。

【0041】

外触媒層の厚みは、30～90 μm であることが好ましい。30 μm 未満の場合には、Rhによる NO_x 浄化性能が低下するおそれがあり、90 μm を越える場合には、内触媒層への排ガス成分の拡散性が低下するおそれがある。

【0042】

内触媒層の厚みは、25～50 μm であることが好ましい。25 μm 未満の場合には、 CeO_2 による酸素吸放出能が低下して、ガス流路を流れる排ガスの酸素濃度が変動するおそれがある。50 μm を越える場合には、内触媒層の流通壁近傍の部分の温度上昇が遅れて、流通壁近傍に担持されているPtによる低温時のHC浄化性能が低下するおそれがある。

【0043】

上流側触媒層の厚みは10～30 μm であることが好ましい。10 μm 未満の場合には、上流側触媒層に担持されているPd量が少なく、HC浄化活性が低下するおそれがあり、30 μm を越える場合には、上流側触媒層の流通壁近傍部分への排ガス拡散性が低下して、Pd触媒の利用効率が低下するおそれがある。

【0044】

上流側触媒層の厚みは、下流側触媒層の厚みよりも薄い。下流側触媒層の厚みに対する上流側触媒層の厚みの比率（上流側触媒層の厚み/下流側触媒層の厚み）は、0.1～0

10

20

30

40

50

．３であることが好ましい。０．１未満の場合には、上流側触媒層の厚みが下流側触媒層の厚みに比べて薄すぎて、上流側触媒層に担持されているＰｄによるＨＣ浄化活性が低下するおそれがある。一方、０．３を越える場合には、上流側触媒層の厚みが下流側触媒層の厚みに近似して、上流側触媒層の内部への排ガスの拡散性が低下し、上流側触媒層の内部に担持されているＰｄによるＨＣ浄化活性が低下するおそれがある。

【００４５】

上流側触媒層の長さの下流側触媒層の長さを合わせた合計長さに対する下流側触媒層の長さの比は、５０～９０％であることが好ましく、望ましくは６０～８５％である。５０％未満の場合には、下流側触媒層が上流側触媒層に比べて短すぎて、下流側触媒層の外触媒層に担持されているＲｈによるＮＯ_x還元浄化活性と、内触媒層に担持されているＰｔによるＣＯ浄化活性が低下するおそれがある。一方、９０％を越える場合には、上流側触媒層の長さが下流側触媒層の長さに比べて短すぎ、上流側触媒層に担持されているＰｄのＨＣ浄化活性が低下するおそれがある。

10

【００４６】

基材表面に上流側触媒層を形成するにあたっては、上担体からなる担体粉末をスラリーとなし、このスラリーを基材の上流部分にウォッシュコートし、それにＰｄを含む上触媒金属粉末を担持してもよいし、担体粉末に予め上触媒金属を担持した触媒粉末を含むスラリーを、基材の上流部分にウォッシュコートしてもよい。

【００４７】

基材表面に下流側触媒層の内触媒層を形成するにあたっては、内担体からなる担体粉末をスラリーとなし、このスラリーを基材の下流部分にウォッシュコートし、それにＰｔを含む内触媒金属粉末を担持してもよいし、担体粉末に予め内触媒金属を担持した触媒粉末を含むスラリーを、基材の下流部分にウォッシュコートしてもよい。

20

【００４８】

基材表面に下流側触媒層の外触媒層を形成するにあたっては、外担体からなる担体粉末をスラリーとなし、このスラリーを内触媒層の表面にウォッシュコートし、それにＲｈを含む外触媒金属粉末を担持してもよいし、担体粉末に予め外触媒金属を担持した触媒粉末を含むスラリーを、内触媒層の表面にウォッシュコートしてもよい。

【００４９】

また、上流側触媒層と下流側触媒層とを別々の基材に形成し、上流側触媒層を形成した上流側基材と、下流側触媒層を形成した下流側基材とをガス流れ方向に直列に配置してもよい。

30

【００５０】

本発明の排ガス浄化用触媒は、三元触媒として用いられる。三元触媒は、車両の排ガス中のＨＣ、ＣＯ及びＮＯ_xを同時に酸化又は還元して浄化する触媒である。三元触媒は、ＨＣ及びＣＯの酸化成分とＮＯ_xの還元成分とがほぼ等モル量で存在する雰囲気中で効率よく浄化するため、触媒を流通する排ガスの空燃比は理論空燃比（ストイキ）近傍（ $A/F = 14.6 \pm 0.5$ 程度）になるように調整される。

【実施例】

【００５１】

本発明について、実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。

40

【００５２】

（実施例１）

本例の排ガス浄化用触媒は、図１に示すように、排ガスが流通するガス流路１０を形成する流路壁１５の上流側に形成された上流側触媒層２と、流路壁１５の上流側触媒層２よりも下流側に形成された下流側触媒層３とをもつ。流路壁１５は、ガス流路１０を有する構造を備えたハニカム基材１から構成されている。図２に示すように、ハニカム基材１は、長さ（Ｌ１）１０５ｍｍ、直径１０３ｍｍの円筒体であり、コーディエライト製である。図３に示すように、ハニカム基材１には、長手方向に延びる多数の六角形断面のセル１１が、流通壁１５を構成する隔壁で区画されている。各セル１１を囲む流通壁１５の表面

50

には、上流側触媒層 2 及び下流側触媒層 3 が形成されており、その表面の空間部にガス流路 10 が形成されている。

【0053】

図 1 に示すように、上流側触媒層 2 は、Pd と、 $Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2 - Pr_6O_{11}$ 複合酸化物と、Pd の HC 被毒抑制用の Ba とからなる。

【0054】

下流側触媒層 3 は、ハニカム基材 1 の流通壁 15 の表面に形成された内触媒層 31 と、内触媒層 31 の表面に形成された外触媒層 32 とからなる。内触媒層 31 は、Pt と、 $ZrO_2 - CeO_2 - La_2O_3 - Y_2O_3$ 複合酸化物とからなる。外触媒層 32 は、Rh と、 $Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2 - La_2O_3$ 複合酸化物とからなる。

10

【0055】

上流側触媒層 2 の長さ (L2) は 30 mm、下流側触媒層 3 の長さ (L3) は 75 mm であり、上流側触媒層 2 の長さ と 下流側触媒層 3 の長さ とを合わせた合計長さ (L1 = L2 + L3) の下流側触媒層 3 の長さに対する比 (L3 / L1) は 71.5 % である。

【0056】

上流側触媒層 2 の厚み T1 は、5 μm である。下流側触媒層 3 の内触媒層 31 の厚み T2 は、35 μm であり、下流側触媒層 3 の外触媒層 32 の厚み T3 は 60 μm であって、内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率 (T3 / T2) は 1.7 である。

【0057】

下流側触媒層 3 の全体厚み (T2 + T3) は 95 μm である。上流側触媒層 2 の厚みの下流側触媒層の全体厚みに対する比率 (T1 / (T2 + T3)) は 0.05 である。

20

【0058】

次に、本例の排ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。

【0059】

まず、上流側触媒層の形成について説明する。Al、Zr、Ce、Pr の各硝酸塩を純水に溶解して、5 質量 % の金属水溶液を調製する。次に、この金属水溶液を、金属水溶液に対して 6 倍質量の 25 質量 % のアンモニア水溶液中に、60 分で投入する。その後、室温で 20 分間攪拌し、濾過、洗浄により、水酸化物を得る。得られた水酸化物を 800 で 5 時間焼成して、Pd 用担体である $Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2 - Pr_6O_{11}$ 複合酸化物が得られる。この複合酸化物の組成は、 $Al_2O_3 / ZrO_2 / CeO_2 / Pr_6O_{11} = 50 / 22 / 24 / 4$ (質量 %) である。なお、本担体には、 $ZrO_2 - CeO_2$ の構造安定化剤として、La、Nd、Y などの希土類元素を添加してもよい。

30

【0060】

次に、蒸留水中に、上記 Pd 用担体を 48 g / L、硝酸 Pd 薬液 (Pd : 4.7 質量 %) 4.0 g / L、及びバインダとしてのアルミナゾル (Al_2O_3 : 10 質量 %) 8.0 g / L を添加し、10 分間攪拌する。次に、Pd の HC 被毒緩和用としての $BaSO_4$ を 12 g / L 添加して、上流側触媒層形成用のスラリーを調製する。

【0061】

得られたスラリーをボールミルにて粒度調整し、ハニカム基材 1 に上流側端部 1a から下流側へ 30 mm の部分までウォッシュコートして、上流側触媒層 2 とする。上流側触媒層 2 は、ハニカム基材 1 リットル当たり 150 g 形成され、Pd はハニカム基材 1 リットル当たり 3.5 g 担持する。

40

【0062】

次に、下流側触媒層の内触媒層の形成について説明する。Zr、Ce、La、Y の各硝酸塩を純水に溶解して 5 質量 % の金属水溶液を調製する。この金属水溶液を、金属水溶液に対して 6 倍質量の 25 質量 % のアンモニア水溶液中に 60 分で投入する。その後、室温で 20 分間攪拌して、ろ過、洗浄により、水酸化物を得る。得られた水酸化物を 800 、5 時間焼成し、Pt 用担体である $ZrO_2 - CeO_2 - La_2O_3 - Y_2O_3$ 複合酸化物が得られる。この複合酸化物の組成は、 $ZrO_2 / CeO_2 / La_2O_3 / Y_2O_3 = 60 / 30 / 5 / 5$ (質量 %) である。なお、本担体には、 $ZrO_2 - CeO_2$ の構造安定

50

化剤として、 La 、 Nd 、 Y などの希土類元素を添加してもよい。

【0063】

次に、蒸留水中に、上記 Pt 用担体を 96 g/L 、ジニトロジアミン Pt 薬液 (Pt : $4.4 \text{ 質量\%}$) 1.0 g/L 、及びバインダとしてのアルミナゾル (Al_2O_3 : $10 \text{ 質量\%}$) 3.0 g/L を添加し、 10 分間攪拌して、下流側の内触媒層用のスラリーとする。

【0064】

得られたスラリーをボールミルにて粒度調整し、下流側端部 $1b$ から上流側へ 75 mm の部分までウォッシュコートして、下流側の内触媒層 31 を形成する。内触媒層 31 は、ハニカム基材 1 リットル当たり 155 g 形成され、 Pt はハニカム基材 1 リットル当たり 0.6 g 担持し、 $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物はハニカム基材 1 リットル当たり 115 g 含ませる。

【0065】

次に、下流側触媒層の外触媒層の形成について説明する。 Al 、 Zr 、 Ce 、 La の各硝酸塩を純水に溶解して $5 \text{ 質量\%}$ の金属水溶液を調製する。この金属水溶液を、金属水溶液に対して 6 倍質量の $25 \text{ 質量\%}$ のアンモニア水溶液中に 60 分で投入する。その後、室温で 20 分攪拌して、ろ過、洗浄により、水酸化物を得る。得られた水酸化物を 800 、 5 時間焼成し、 Pt 用担体である $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物が得られる。この複合酸化物の組成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{La}_2\text{O}_3 = 52 / 26 / 20 / 2$ (質量%) である。なお、本担体には、 $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ の構造安定化剤として、 Nd 、 Y などの希土類元素を添加してもよい。

【0066】

次に、蒸留水中に、上記 Rh 用担体を 96 g/L 、硝酸 Rh 薬液 (Rh : $2.5 \text{ 質量\%}$) 0.2 g/L 、及びバインダとしてのアルミナゾル (Al_2O_3 : $10 \text{ 質量\%}$) 5.0 g/L を添加し、 10 分間攪拌する。

【0067】

得られたスラリーをボールミルにて粒度調整し、下流側の内触媒層 31 の表面にウォッシュコートして、下流側の外触媒層 32 を形成する。外触媒層 32 は、ハニカム基材 1 リットル当たり 150 g 形成され、 Rh はハニカム基材 1 リットル当たり 0.2 g 担持させる。

【0068】

(比較例 1)

本例は、下流側触媒層 3 の内触媒層 31 の厚み ($T2$) が $50 \mu\text{m}$ であり、外触媒層 32 の厚み ($T3$) が $30 \mu\text{m}$ であって、内触媒層 31 の厚みに対する外触媒層 32 の厚みの比率 ($T3 / T2$) が 0.6 である。内触媒層 31 及び外触媒層 32 の貴金属担持量は、それぞれ、内触媒層 31 が 131 g/L 、外触媒層 32 が 61 g/L であり、その他は実施例 1 と同様である。

【0069】

(比較例 2)

本例は、下流側触媒層 3 の内触媒層 31 の厚み ($T2$) が $40 \mu\text{m}$ であり、外触媒層 32 の厚み ($T3$) が $40 \mu\text{m}$ であって、内触媒層 31 の厚みに対する外触媒層 32 の厚みの比率 ($T3 / T2$) が 1.0 である。内触媒層 31 及び外触媒層 32 の貴金属担持量は、それぞれ、内触媒層 31 が 96 g/L 、外触媒層 32 が 80 g/L であり、その他は実施例 1 と同様である。

【0070】

(比較例 3)

本例は、下流側触媒層 3 の内触媒層 31 の厚み ($T2$) が $25 \mu\text{m}$ であり、外触媒層 32 の厚み ($T3$) が $90 \mu\text{m}$ であって、内触媒層 31 の厚みに対する外触媒層 32 の厚みの比率 ($T3 / T2$) が 3.6 である。内触媒層 31 及び外触媒層 32 の貴金属担持量は、それぞれ、内触媒層 31 が 61 g/L 、外触媒層 32 が 131 g/L であり、その他は

実施例 1 と同様である。

【 0 0 7 1 】

(耐久試験)

前記実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 の触媒を V 型 6 気筒 4 . 3 リットルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、ガソリンを用いて、入りガス温度 1 0 0 0 、 A / F (空燃比) 1 4 . 6 を中心に、 A / F = 1 4 . 0 と、 A / F = 1 5 . 0 との間を 1 H z で振動させる条件で、 5 0 時間耐久試験を行った。

【 0 0 7 2 】

(H C 5 0 % 浄化時間の測定)

前記耐久試験後に室温まで温度を低下させた各触媒を、直列排気量 2 . 4 L のエンジンの排気系にそれぞれ装着した。入りガス温度 4 5 0 のストイキ雰囲気 (A / F = 1 4 . 2) の排ガスを各触媒に流通させ、排ガス流通直後から H C 浄化率を連続的に測定した。そして、 H C 浄化率が 5 0 % に到達できる時間 (H C 5 0 % 浄化時間) を算出した。

10

【 0 0 7 3 】

(C O - N O x クロス浄化率の測定)

前記耐久試験後の各触媒を、直列排気量 2 . 4 L のエンジンの排気系にそれぞれ搭載し、触媒の入りガスと出ガスとを測定できるように排ガス成分分析計を設置した。エンジンの燃焼条件を変化させて、各触媒に流通させる排ガスの空燃比 (A / F) を 1 3 . 5 から 1 5 . 5 まで変化させた。排ガスの触媒入りガス温度は、 4 0 0 と一定にした。この間の触媒から排出される各排ガス成分 (C O 、 H C 、 N O x) の各濃度を測定した。触媒から排出される各排ガス成分の濃度を、触媒入りガスの排ガス成分の濃度で除して、 C O 、 H C 、 N O x の浄化率を求めた。そして、 C O 浄化曲線と N O x 浄化曲線とが交差する点の浄化率を「 C O - N O x クロス浄化率」とした。

20

【 0 0 7 4 】

(評価)

実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 の触媒についての前記クロス浄化率及び H C 5 0 % 浄化時間を図 6 に示した。図 6 の X 軸上に、内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率 (T 3 / T 2) の低い触媒から順に配列させた。図 6 において、実施例 1 、比較例 1 , 2 , 3 の結果は、順に、 E 1 、 C 1 、 C 2 、 C 3 で示した。各触媒のクロス浄化率及び H C 5 0 % 浄化時間を示す点を曲線で結ぶことにより、クロス浄化率曲線及び H C 5 0 % 浄化時間曲線を作成した。

30

【 0 0 7 5 】

なお、 H C - N O x クロス浄化率についても作成したところ、前記 C O - N O x クロス浄化率と同様の結果が得られた。

【 0 0 7 6 】

図 6 より知られるように、実施例 1 の触媒は、比較例 1 ~ 3 の触媒に比べて、クロス浄化率が高く、 H C 5 0 % 浄化時間も短かった。

【 0 0 7 7 】

図 6 に示されるクロス浄化率曲線及び H C 5 0 % 浄化時間曲線から、内触媒層の厚みに対する外触媒層の厚みの比率 (T 3 / T 2) が 1 . 5 ~ 2 . 5 の場合には、前記比率 (T 3 / T 2) が 1 の場合に比べて、クロス浄化率が高く、且つ H C 5 0 % 浄化時間も短くなることが分かった。更に、前記比率 (T 3 / T 2) が 1 . 5 ~ 2 . 2 の場合には、クロス浄化率が更に高く、且つ H C 5 0 % 浄化時間も更に短くなることが分かった。よって、前記比率 (T 3 / T 2) が 1 . 5 ~ 2 . 5 の場合、望ましくは 1 . 5 ~ 2 . 2 の場合には、暖機時のクロス浄化率が高く、 C O 、 H C 及び N O x 浄化性能に優れ、かつ、コールドスタート時に発生する炭化水素 (H C) の浄化率を短時間で高めることができ、コールドスタート時の H C 浄化性能に優れることがわかる。

40

【 0 0 7 8 】

一方、比較例 2 の触媒は、実施例 1 の触媒に比べて、クロス浄化率が低く、 H C 5 0 % 浄化時間も長かった。比較例 3 の触媒は、比較例 2 の触媒よりもさらにクロス浄化率が低

50

く、HC 50%浄化時間もさらに長かった。これは、外触媒層32の厚みが内触媒層31の厚みに比べて薄すぎて、外触媒層32に担持されているRhによるNOx浄化活性が低下し、また内触媒層31が厚すぎて内触媒層31の流通壁15に近い部分の温度上昇が遅れて、流通壁15に近い部分に担持されているPtによるCO浄化活性が低下したためであると考えられる。

【0079】

比較例3の触媒が、実施例1の触媒よりも、クロス浄化率が低く、HC 50%浄化時間が長くなったのは、比較例3の外触媒層32が厚すぎて、内触媒31へのガス拡散距離が長くなり、低温時及び高温時ともに排ガス成分が内触媒層31に拡散しにくくなったこと、内触媒層31が薄すぎて内触媒層31に含まれているCeO₂の含有量が少なく、酸素吸放出能が悪化したためであると考えられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】実施例1の排ガス浄化用触媒の断面図である。

【図2】実施例1の排ガス浄化用触媒の斜視図である。

【図3】比較例1の排ガス浄化用触媒の断面図である。

【図4】比較例2の排ガス浄化用触媒の断面図である。

【図5】比較例3の排ガス浄化用触媒の断面図である。

【図6】実施例1及び比較例1～3の触媒のクロス浄化率及びHC 50%浄化時間を示す図である。

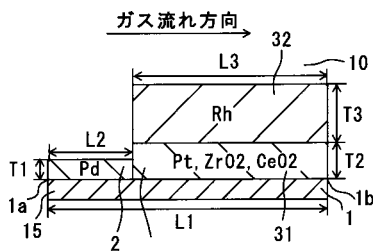
20

【符号の説明】

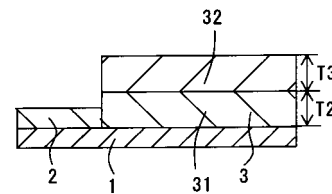
【0081】

1：ハニカム基材、2：上流側触媒層、3：下流側触媒層、10：ガス流路、11：セル、15：流通壁、31：内触媒層、32：外触媒層。

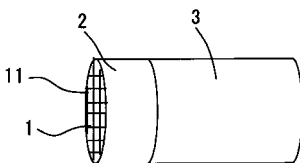
【図1】



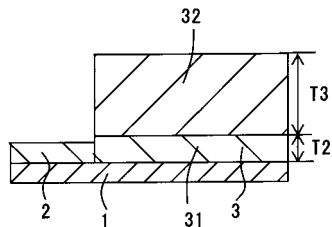
【図4】



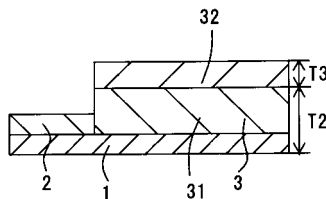
【図2】



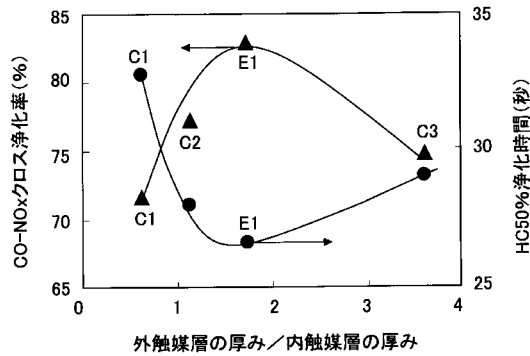
【図5】



【図3】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成21年2月10日(2009.2.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

前記請求項1に係る発明である排ガス浄化用触媒は、Pdを含む上流側触媒層と、内触媒層と外触媒層とからなる2層構造の下流側触媒層とをもつ。上流側触媒層では、Pdにより主として排ガス中のHCの酸化浄化が行われる。HC(炭化水素)は、分子構造が比較的大きく、上流側触媒層の内部に拡散しにくい。そこで、本発明では、上流側触媒層の厚みを、下流側触媒層の厚みよりも薄くしている。このため、下流側触媒層に比べて上流側触媒層の内部までの拡散距離が短くなる。従って、HCが拡散しやすくなり、HCの酸化浄化効率が増加する。

フロントページの続き

- (72)発明者 砂田 智章
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 中原 正博
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 高橋 直樹
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 田辺 稔貴
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 田中 裕久
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 上西 真里
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 谷口 昌司
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 坂神 新吾
静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 小里 浩隆
静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 河合 将昭
静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 株式会社キャタラー内

F ターム(参考) 3G091 AB03 BA07 BA39 GA06 GA18 GB04W GB06W GB07W GB10W
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 BA03X BA08X BA15X BA18X
BA19X BA30X BA31X BA33X BA41X BA42X BB02 CC32 CC44 EA04
4G169 AA03 AA08 BA01B BA05A BA05B BC13B BC40B BC42B BC43A BC43B
BC71A BC71B BC72A BC72B BC75A BC75B CA03 CA07 CA08 CA09
EA08 EA18 EA30 EB15X EB15Y EC28 FA01 FA03 FB15